

Nr. 326553



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 15. Februar 1958

Nr. 326553

Klasse 37a

Dr. Walter Hanhart, Riehen, ist als Erfinder genannt worden

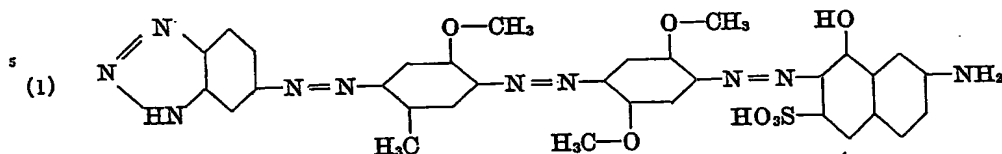
HAUPTPATENT

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Gesuch eingereicht: 14. April 1954, 18 Uhr — Patent eingetragen: 31. Dezember 1957

Verfahren zur Herstellung neuer Polyazofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung neuer Polyazofarbstoffe, welche, wie z. B. der Farbstoff der Zusammen-



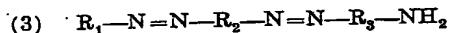
10 der allgemeinen Formel



entsprechen, in welcher R_1 einen heterocyclischen Rest mit einem fünfgliedrigen Heteroring, der mindestens zwei Heteroatome, darunter mindestens ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom, aufweist, R_2 und R_3 je einen in p-Stellung an die Azogruppen gebundenen, aromatischen Rest mit höchstens 10 Arylkohlenstoffatomen, wobei der Rest R_3 in o-Stellung zu $-N=N-R_4$ eine Alkoxy-

gruppe enthält, und R_4 einen durch ein Naphthalinkohlenstoffatom an die Azogruppe gebundenen, in o-Stellung zu dieser eine Oxygruppe enthaltenden Rest bedeuten.

Die neuen Farbstoffe der Formel (2) werden erfindungsgemäß erhalten, indem man in o-Stellung zur Oxygruppe kuppelnde Oxynaphthalin mit Diazoverbindungen von Aminodisazofarbstoffen der allgemeinen Formel



kuppelt, in welcher R_1 einen heterocyclischen Rest mit einem fünfgliedrigen Heteroring, welcher mindestens zwei Heteroatome, darunter mindestens ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom aufweist, R_2 einen in p-Stellung an die Azogruppen gebundenen, aromatischen Rest mit höchstens 10 Arylkohlenstoffatomen, R_3 einen in p-Stellung an die Azo- und die Aminogruppe gebundenen und in o-Stellung zur Aminogruppe eine

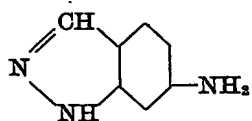
Alkoxygruppe aufweisenden, aromatischen Rest mit höchstens 10 Arylkohlenstoffatomen bedeuten.

Die hierbei als Ausgangsstoffe dienenden Aminodisazofarbstoffe der Formel (3) erhält man, indem man eine Diazoverbindung eines Amins der Formel R_1-NH_2 mit einem primären Amin der Formel $H-R_2-NH_2$ kuppelt, den erhaltenen Aminomonoazofarbstoff weiterdiazotiert und die Diazoazoverbindung

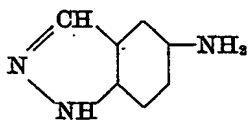
mit einem weiteren, der Formel $H-R_3-NH_2$ entsprechenden Amin vereinigt. R_1 , R_2 und R_3 haben die eingangs erwähnte Bedeutung, und die Aminogruppen der Azokomponenten stehen je in p-Stellung zum kupplungsfähigen Kohlenstoffatom; die an zweiter Stelle zu verwendende Azokomponente muß überdies in o-Stellung zur Aminogruppe eine Alkoxygruppe enthalten.

Die hierbei als Ausgangsstoffe dienenden Anfangskomponenten der Formel R_1-NH_2 enthalten einen fünfgliedrigen Heteroring; die $-NH_2$ -Gruppe kann direkt an diesen Ring gebunden sein; sie kann aber auch an einen aromatischen Rest, z. B. einen Benzolring, gebunden sein, welcher seinerseits mit dem erwähnten Heteroring entweder durch eine einfache direkte Bindung verknüpft oder vorteilhaft kondensiert ist (das heißt im letzteren Falle gehören zwei Ringkohlenstoffatome des aromatischen Restes auch dem Heteroring an).

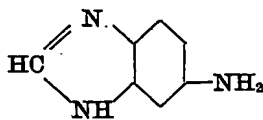
Der Heteroring enthält mindestens zwei Heteroatome, von denen mindestens eines ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom ist, also ein Stickstoffatom, dessen drei Valenzen alle durch die Ringbildung abgesättigt sind. Wertvolle Ergebnisse werden beispielsweise mit solchen Anfangskomponenten der Formel R_1-NH_2 erhalten, deren Rest R_1 sich aus einem an die Azogruppe gebundenen Benzolring und einem mit diesem kondensierten, fünfgliedrigen Heteroring zusammensetzt, wobei der Heteroring als Ringglieder außer Kohlenstoffatomen nur Stickstoffatome, darunter mindestens ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom, enthält. Unter den Anfangskomponenten dieser Zusammensetzung sind insbesondere die Aminobenztriazole zu erwähnen. Als Beispiele geeigneter Anfangskomponenten seien die folgenden Verbindungen genannt:



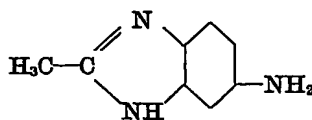
6-Aminoindazol,



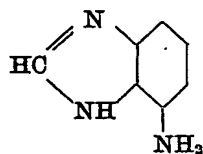
5-Aminoindazol,



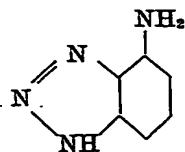
6-Aminobenzimidazol,



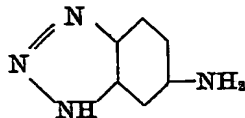
2-Methyl-6-aminobenzimidazol,



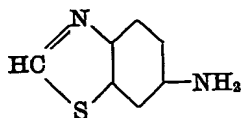
7-Aminobenzimidazol,



4- bzw. 7-Aminobenzotriazol,

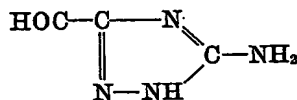
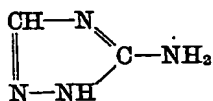
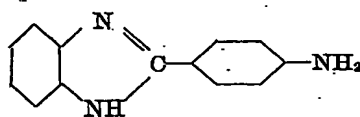
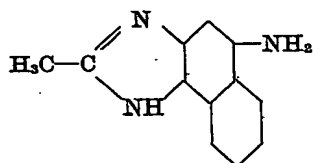


6-Aminobenzotriazol,



6-Aminobenzthiazol

sowie die Verbindungen der Formeln



Als zum Aufbau der Aminodisazofarbstoffe der Formel (3) dienende Amine der Formeln $H-R_2-NH_2$ und $H-R_3-NH_2$ können z. B. in p-Stellung zur $-NH_2$ -Gruppe kuppelnde, primäre Amine der Naphthalinreihe oder insbesondere der Benzolreihe verwendet werden. Die bei den Aminen der Formel $H-R_3-NH_2$ in o-Stellung zur Aminogruppe vorhandene Alkoxygruppe enthält mit Vorteil nur wenige Kohlenstoffatome, wie dies beispielsweise bei der Äthoxy- oder Methoxygruppe der Fall ist.

Als Amine der Formeln $H-R_3-NH_2$ und/oder $H-R_2-NH_2$ kommen demgemäß z. B. folgende Verbindungen in Betracht:

- 1-Amino-2-methoxynaphthalin,
- 1-Amino-2-methoxynaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure,
- 1-Amino-2-methoxy- oder -2-äthoxybenzol,

1-Amino-2-methoxy- oder -2-äthoxy-5-methylbenzol,

1-Amino-2,5-dimethoxy- oder -2,5-diäthoxybenzol,

1-Amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol.

Als Amine der Formel $H-R_2-NH_2$ können außerdem auch folgende Verbindungen verwendet werden:

- Aminobenzol,
- 1-Amino-2- oder -3-methylbenzol,
- 1-Amino-2,5-dimethylbenzol,
- 1-Amino-3-methoxybenzol.

Die Kupplung der Amine der Formeln $H-R_2-NH_2$ und $H-R_3-NH_2$ mit den Diazoverbindungen bzw. den Diazoazoverbindungen erfolgt im allgemeinen zweckmäßig in schwach saurem, z. B. essigsäurem Medium. Besitzen diese Azokomponenten ein nur schwaches Kupplungsvermögen, so werden sie vor-

teilhaft in Form ihrer ω -Methansulfonsäuren gekuppelt, und die Methansulfonsäuregruppe wird nachher wieder abgespalten.

Als Oxynaphthaline, welche den Rest R_4 der Farbstoffe der Formel (2) ergeben, sind in o-Stellung zur Oxygruppe kuppelnde Oxynaphthaline bzw. solche, welche in dieser Stellung gekuppelt werden können, zu verwenden. Im übrigen können diese Endkomponenten beliebig gewählt werden. Es erweist sich jedoch als zweckmäßig, Oxynaphthalinmonosulfonsäuren zu verwenden. Besonders gute Ergebnisse werden im allgemeinen mit Aminomono-oxynaphthalinsulfonsäuren erzielt, welche gegebenenfalls in der Aminogruppe weitersubstituiert sein können. Als Beispiele seien folgende Verbindungen genannt:

2-Oxynaphthalin,

1-Oxynaphthalin-4- oder -5-sulfonsäure,

2-Oxynaphthalin-4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure,

1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure,

1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure,

2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure

sowie die N-Substitutionsprodukte dieser Verbindungen, wie 2-Phenylamino-, 2-Acetylamino- oder 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, ferner auch die noch kupplungsfähigen Monoazofarbstoffe, welche durch saure Kupplung von Diazoverbindungen mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure erhalten werden.

Als besonders wertvoll erweisen sich die 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure und ihre N-Substitutionsprodukte, wie z. B. 2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Die Kupplung der Diazodisazoverbindungen mit den Oxynaphthalinen erfolgt zweckmäßig in alkalischem Medium, und diese Art der Kupplung erweist sich in den Fällen als notwendig, wo andernfalls nicht die gewünschte Kupplung in o-Stellung zur Oxygruppe stattfindet.

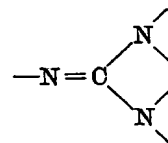
In der Regel empfiehlt es sich, beim Aufbau der Farbstoffe die Ausgangsstoffe so zu wählen, daß die Endstoffe eine einzige Sulfonsäuregruppe enthalten. Hierbei verwendet man vorteilhaft von Sulfonsäuregruppen freie

Diazodisazoverbindungen, damit man als Endkomponente eine der bereits erwähnten Oxynaphthalinmonosulfonsäuren wählen kann.

Sofern die in der angegebenen Weise erhältlichen Azofarbstoffe im Rest der Endkomponente noch eine diazotierbare Aminogruppe enthalten, können sie gewünschtenfalls noch einmal weiterdiazotiert und mit weiteren geeigneten Azokomponenten, wie 1,3-Diaminobenzol, gekuppelt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, derartige Diazotierungen und Kupplungen auf der Faser auszuführen.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Polyazofarbstoffe der Formel (2) eignen sich zum Färben der verschiedensten Werkstoffe, z. B. tierischer Fasern, wie Wolle, Seide und Leder, insbesondere aber zum Färben und Bedrucken zellulosehaltiger Materialien, wie Baumwolle, Leinen, Kunstseide und Zellwolle aus regenerierter Zellulose. Die Farbstoffe können vorteilhaft auf der Faser bzw. teilweise auf der Faser und teilweise im Färbegrad mit metallabgebenden Mitteln nach dem allgemein bekannten Verfahren behandelt werden. Mit Vorteil kann z. B. das Verfahren der französischen Patentschrift Nr. 809893 angewendet werden, nach welchem im selben Bade zuerst gefärbt und dann die Behandlung mit metallabgebenden Mitteln vorgenommen wird. Als metallabgebende Mittel kommen hier vorzugsweise solche in Betracht, die gegenüber alkalischen Lösungen beständig sind, wie komplexe Kupfertartrate.

In manchen Fällen können besonders wertvolle Färbungen erhalten werden, wenn man nach dem Verfahren arbeitet, gemäß welchem die mit den metallfreien Farbstoffen hergestellten Färbungen oder Drucke mit solchen wässrigen Lösungen nachbehandelt werden, die basische Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Verbindungen, die mindestens einmal die Atomgruppierung



im Molekül aufweisen, z. B. Dicyandiamid und Dicyandiamidin, oder die, wie z. B. Cyanamid, leicht in solche Verbindungen übergehen können, und wasserlösliche, insbesondere komplexe Kupferverbindungen enthalten. Solche Verfahren sind z. B. in der französischen Patentschrift Nr. 929599 beschrieben.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes bemerkt wird, 10 Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

28,2 Teile des durch Kuppeln von diazotiertem 6-Aminobenzotriazol auf 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol erhaltenen Monoazofarbstoffes werden diazotiert und in Gegenwart von Natriumacetat mit 15,3 Teilen 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol gekuppelt. Nach 20 beendeter Kupplung wird der Disazofarbstoff abfiltriert, in Wasser suspendiert, mit etwas verdünnter Natriumhydroxydlösung gelöst und nach Zugabe von 8 Teilen Natriumnitrit, gelöst in Wasser, durch Zugabe von α -Naphthalinsulfonsäure diazotiert. Man läßt einige 25 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rühren, bis die Diazotierung beendet ist, und sorgt dafür, daß stets ein Überschuß an salpetriger Säure vorhanden ist. Hierauf wird die Diazoverbindung, gegebenenfalls nach Zugabe von 30 etwas Salz, abfiltriert und unter Kühlung mit einer natriumcarbonatalkalischen Lösung von 23,9 Teilen 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure vereinigt. Zur Beschleunigung der 35 Kupplung kann man etwas Pyridin zusetzen. Der Farbstoff bildet nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein dunkles Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in heißem Wasser mit schwärzlichblauer Farbe löst und 40 das auf Baumwolle, im gleichen oder frischem Bade gekupfert, wasch- und lichtechte, schwarze Färbungen gibt.

Wenn man an Stelle der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure die 2-(4'-Amino-phenylamino)-5-oxynaphthalin-7,3'-disulfonsäure 45 als Endkomponente verwendet, so erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle nach dem ein-

oder zweibadigen Nachkupfungsverfahren in grünstichig marineblauen Tönen färbt.

Der Farbstoff, den man nach den obigen 50 Angaben aus 6-Aminobenzotriazol, 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol, 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol und 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure erhält, färbt Baumwolle nach dem ein- oder zweibadigen Nachkupfungsverfahren in 55 schwärzlich marineblauen Tönen.

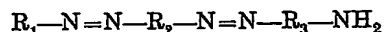
Beispiel 2

23,8 Teile des aus diazotiertem 6-Aminobenzotriazol und der ω -Methansulfonsäure des Aminobenzols und nachträglicher Abspaltung 60 des ω -Methansulfonsäurerestes erhaltenen Monoazofarbstoffes werden diazotiert und in schwach essigsaurer Lösung mit 15,3 Teilen 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol gekuppelt. Der erhaltene Disazofarbstoff wird in etwas Was- 65 ser angerührt, mit α -Naphthalinsulfonsäure versetzt und durch Zugabe von Natriumnitritlösung, entsprechend 7 Teilen Nitrit, diazotiert. Man läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rühren, filtriert die Disazo- 70 verbindung ab und kuppelt unter Kühlung mit einer natriumcarbonatalkalischen Lösung von 23,9 Teilen 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Der Farbstoff wird durch Zugabe von etwas Natriumchlorid abgeschieden; 75 er bildet getrocknet ein dunkles Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit stumpfblauer, in Wasser mit schwärzlicher Farbe löst und das Baumwolle in schwarzen Tönen färbt, die durch Kupfern licht- und waschecht werden. 80

Durch Diazotieren dieses Farbstoffes und Kuppeln mit 1,3-Diaminobenzol erhält man einen tiefschwarz, sehr waschecht färbenden Farbstoff.

PATENTANSPRUCH

85 Verfahren zur Herstellung neuer Polyazofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man in o-Stellung zur Oxygruppe kuppelnde Oxynaphthaline mit Diazoverbindungen von Aminodisazofarbstoffen der Formel 90



kuppelt, in welcher R_1 einen heterocyclischen Rest mit einem fünfgliedrigen Heteroring, wel-

cher mindestens zwei Heteroatome; darunter mindestens ein ausschließlich ringförmig gebundenes Stickstoffatom aufweist, R_2 einen in p-Stellung an die Azogruppen gebundenen, 5 aromatischen Rest mit höchstens 10 Arylkohlenstoffatomen, R_3 einen in p-Stellung an die Azo- und die Aminogruppe gebundenen und in o-Stellung zur Aminogruppe eine Alkoxygruppe aufweisenden, aromatischen Rest mit höch- 10 stens 10 Arylkohlenstoffatomen bedeuten.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Amino- 15 disazofarbstoffe verwendet, welche der Formel des Patentanspruches entsprechen, worin R_1 einen Benzotriazolrest bedeutet.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Amino-

disazofarbstoffe verwendet, welche der Formel des Patentanspruches entsprechen, worin die beiden Reste R_2 und R_3 der Benzolreihe 20 angehören, und wobei die Alkoxygruppe, die sich im Rest R_3 in o-Stellung zur Aminogruppe befindet, höchstens zwei Kohlenstoffatome enthält.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoazoverbindungen mit Aminooxynaphthalinmonosulfonsäuren kuppelt. 25

4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoazoverbindungen mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäuren kuppelt. 30

5. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe so wählt, daß die Endstoffe eine einzige 35 Sulfonsäuregruppe enthalten.

CIBA Aktiengesellschaft